

Выводы

При сополимеризации этилена с ацетиленом, этилена с фенилацетиленом и пропилена с ацетиленом в присутствии комплексных катализаторов образуются блок-сополимеры. Условием образования блок-сополимеров при наличии в реакционной зоне смеси мономеров является соотношение $k_{12} \rightarrow 0$ и $k_{21} \rightarrow 0$. Возможность образования блок-сополимеров олефинов с ацетиленами даже при низкой концентрации ацетиленов обусловлена в первую очередь преимущественной адсорбцией ацетиленов активными центрами и различием в константах скоростей гомополимеризации мономеров.

Гурьевский институт химии,
нефти и природных солей
АН КазССР

Поступила в редакцию
14 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

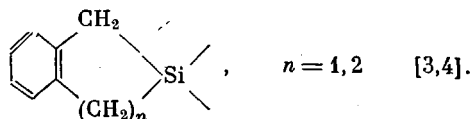
1. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворохин, Н. М. Чирков, Ю. В. Киссин, И. Д. Леонов, *Высокомолек. соед.*, **8**, 1712, 1966.
2. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворохин, Н. М. Чирков, *Изв. АН КазССР, серия химич.*, 1966, 30.
3. J. Ambroz, O. Hamrik, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **28**, 2560, 1963.
4. K. F. O'Driscoll, *J. Polymer Sci.*, **57**, 721, 1962; G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 100, 1962.
5. H. L. Krauss, U. Deffner, *Z. Naturforsch.*, **19**, 1, 1964; H. L. Krauss, G. Gnatz, *Chem. Ber.*, **95**, 4023, 1962.
6. G. C. Bond, *Disc. Faraday Soc.*, 1966, 200.
7. W. M. Macnevin, S. G. Giddings, *Chem. Ind.*, 1960, 1191.
8. J. Chatt, B. L. Shaw, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3269.
9. H. A. Bennet, *Chem. Rev.*, **62**, 611, 1962; *Успехи химии*, **35**, 303, 1966.
10. E. O. Fischer, H. P. Kögler, P. Kuzel, *Chem. Ber.*, **93**, 3006, 1960.
11. Tsumuga Ryuichiro, Nagihara Nobue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1901, 1963.
12. E. O. Fischer, H. P. Kögler, *Z. Naturforsch.*, **15**, 676, 1960.
13. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **2**, 1955, 1960.
14. Н. Д. Заворохин, П. Е. Матковский, *Изв. АН КазССР, серия химич.*, 1965, 78; Ф. М. Насиров, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1965, 1009.
15. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кислица, О. Н. Пирогов, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 1835, 1967.

УДК 541.64:678.84

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕТЕРОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА С ФЕНИЛЕНОВЫМИ КОЛЬЦАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Е. Ш. Финкельштейн,
М. С. Яценко, Н. В. Ушаков*

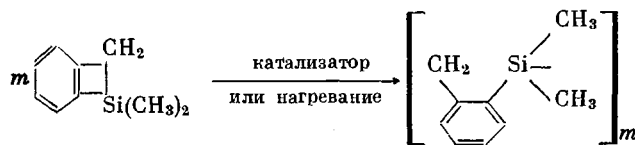
Известно, что четырехчленные кремнийуглеродные циклы типа $\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{R}$, где $\text{R} = \text{SiR}'_2$; CH_2 способны претерпевать полимеризационное расщепление по внутрциклической Si—C-связи с образованием гетероцепных высокомолекулярных продуктов [1, 2]. Известно также, что удобными мономерами для получения полимеров, содержащих в основной цепи атомы кремния и фениленовые кольца, разделенные метиленовыми мостиками, являются соединения ряда бензосилациклоалкенов общей формулы



В настоящей работе мы сообщаем о полимеризации первого члена этого ряда — 2,3-бензо-1,1-диметил-1-силациклобутена $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ($n =$

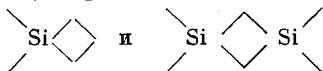
$= 2$). Высокая активность напряженного четырехчленного кольца с двумя sp^2 -гибридизованными атомами углерода позволила реализовать полимеризацию этого мономера в мягких условиях как в присутствии катализаторов (металлический калий, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$), так и без них (термически). Примечательно, что зеркало металлического калия вызывало полимеризацию 2,3-бензо-1,1-диметил-1-силациклобутена в тетрагидрофуране при температурах -45° и ниже, вплоть до температур, при которых раствор переходил в твердую фазу ($\sim -95^\circ$).

Анализ ИК-спектров мономера и полимеров показал, что полосы поглощения $938, 1132, 1180 \text{ см}^{-1}$, характеризующие колебания 4-членного кольца [6], исчезают при переходе от мономера к полимерам. Во всех спектрах в области $1650\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается картина, характерная для *o*-дизамещенного бензольного кольца. Эти факты, а также соответствие элементарных составов мономера и полимеров свидетельствуют о том, что полимеризация проходит с разрывом одной из внутрициклических связей. Учитывая повышенную активность Si—C(бензил)-связей (в том числе внутрициклических) к действию анионных агентов и устойчивость в этих условиях Si—C(фенил)-связей [4, 7], можно полагать, что разрыв претерпевала именно Si—C(бензил)-связь по схеме



Эта схема находится в соответствии с общей схемой полимеризации бензосилациклоалкенов, описанной нами ранее [3, 4, 8]. Однако в отличие от гомологов, где $n = 1; 2$, основные цепи полибензосилациклобутена ($n = 0$) содержат термостабильные Si—C(фенил)-связи.

Высокая активность мономера ставит его на особое место не только в ряду бензосилациклоалкенов, но и по отношению к другим четырехчленным кремнийуглеродным гетероциклам типа



Экспериментальная часть

2,3-Бензо-1,1-диметил-1-силациклобутен был получен по методике, модифицированной по сравнению с описанной в [7], из 30 г диметилдихлорсилана, 63 г *o*-бромбензилбромиды и 19,4 г магния. Смесь обоих реагентов, растворенную в 400 мл сухого эфира, добавляли к магнию, перемешиваемому в 50 мл сухого эфира в течение 6 час. Затем смесь кипятили 12 час., отделяли осадок и обрабатывали органический раствор 50%-ным водным раствором NH_4Cl . После осушки CaCl_2 , разгонкой в вакууме был выделен 2,3-бензо-1,1-диметил-1-силациклобутен с т. кип. $60^\circ/8,5$ и $n_D^{13} 1,5280$; выход — 38%. Чистоту мономера контролировали хроматографией в тонком слое на нейтральной Al_2O_3 , причем после повторной ректификации на хроматограмме было отмечено отсутствие примесей.

Полимеризацию в присутствии зеркала металлического калия проводили в растворе тетрагидрофурана (концентрация мономера 15—20%) в вакууме (10^{-3} мм) в ампуле специальной конструкции по методике, подробно описанной в [3]. Температуру опыта варьировали от -45 до -95° ; продолжительность опытов 10—20 мин. Полимеры после переосаждения метанолом из толуола и высушивания в вакууме до постоянного веса представляли собой белые твердые продукты с т. пл.

* Недавно Бэмфорд сообщил о полимеризации 2,3-бензо-1,1-дифенил-1-силациклобутена на платиновых катализаторах [5]. Однако он не привел условий полимеризации, выходов и каких-либо характеристик полученного полимера, который он описал как «стеклообразную массу».

176—180° (в капилляре) и $[\eta] = 0,12$ (в толуоле). Независимо от температуры опыта выходы составляли 45—50%.

Найдено, %: Si 19,40; C 73,00; H 8,08.
 $C_8H_{12}Si$. Вычислено, %: Si 18,94; C 72,90; H 8,15.

В результате полимеризации в присутствии $n-C_4H_9Li$ в *n*-гептане (концентрация катализатора 0,07 моль/л, мономера 1 моль/л, температура 20°, время опыта 48 час.), после растворения в толуоле, осаждения метанолом и высушивания получен порошкообразный полимер белого цвета с выходом 50%.

Термическую полимеризацию проводили в ампулах в вакууме (10^{-3} мм) при 80—130° и продолжительности опытов 2 часа. Полимеры обрабатывали, как описано выше; выход — 87—93%. Полимер, полученный при 80°, имел т. пл. 190—193° и $[\eta] = 2,2$ (в толуоле). Его рентгенограмма свидетельствует о высокой степени кристалличности.

Найдено, %: Si 19,05; C 73,06; H 8,13.
 $C_8H_{12}Si$. Вычислено, %: Si 18,94; C 72,90; H 8,15.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Выводы

Показано, что 2,3-бензо-1,1-диметил-1-силациклобутен способен претерпевать термическую и каталитическую полимеризацию с образованием высокомолекулярных гетероцепных продуктов.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1448; Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. А. Полетаев, В. И. Завьялов, Докл. АН СССР, 175, 1068, 1967.
2. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, А. В. Зеленая, Докл. АН СССР, 170, 1088, 1966.
3. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Е. Ш. Финкельштейн, К. С. Конобеевский, В. Д. Оппенгейм, Докл. АН СССР, 162, 585, 1965.
4. Е. Ш. Финкельштейн, Диссертация, 1966.
5. W. R. Bamford, J. C. Lovie, J. A. S. Watt, J. Chem. Soc., 1966, 1137.
6. Н. С. Наметкин, В. Д. Оппенгейм, В. И. Завьялов, К. С. Пущевая, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1548.
7. S. Eaborn, D. R. M. Walton, M. Chan, J. Organomet. Chem., 9, 251, 1967.
8. Е. Ш. Финкельштейн, В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, Доклад на совещании «Новые кремнийорганические соединения», Москва, 1966 г., Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, 1966, стр. 16.

УДК 678.01:54:678.746

О ПЕРЕКИСНОМ МЕХАНИЗМЕ ИОНИЗАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА

*Р. Х. Абрамов, М. А. Багиров, Ю. Н. Газарян,
В. П. Малин*

Известно, что электрические разряды в воздушных включениях внутри полимерной изоляции вызывают значительное ухудшение ее диэлектрических свойств (старение), в результате чего происходит преждевременный выход изоляции из строя. Было установлено, что процессы старения наиболее интенсивно протекают в присутствии кислорода [1]. В связи с этим актуальным становится вопрос о механизме ионизационного окисления полимеров.

В [2] отмечалось появление в ИК-спектре полиэтилена и полистирола после действия электрического разряда в воздухе большого количества кислородсодержащих